

許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/081699 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/62, 4/06, 6/16, 4/02, 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01737
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 18 日 (18.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-47991 2002 年 2 月 25 日 (25.02.2002) JP
特願2002-48122 2002 年 2 月 25 日 (25.02.2002) JP
特願2002-108024 2002 年 4 月 10 日 (10.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月 正珠
(OTSUKI, Masashi) [JP/JP]; 〒208-0001 東京都武蔵
村山市中藤 3-36-5 Tokyo (JP). 江口 真一
(EGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒221-0053 神奈川県川
崎市中原区上小田中 3-29-1-306 Kanagawa
(JP). 菅野 裕士 (KANNO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒187-0031
東京都小平市小川東町 3-5-5-751 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 興作, 外 (SUGIMURA, Kosaku et al.);
〒100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号
霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液電池用の正極及びその製造方法、並びに非水電解液電池

(57) Abstract: A positive electrode of nonaqueous electrolyte battery comprising active substance particles and, dispersed therebetween, at least one metal oxide selected from the group consisting of titanium dioxide, alumina, zinc oxide, chromium oxide, lithium oxide, nickel oxide, copper oxide and iron oxide. This positive electrode enables enhancing the discharge capacity or charge-discharge capacity of nonaqueous electrolyte battery.

(57) 要約: 非水電解液電池の正極において、正極活物質の粒子間に、二酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物を分散させ、これにより、非水電解液電池の放電容量又は充放電容量を向上させる。

WO 03/081699 A1

明 細 書

非水電解液電池用の正極及びその製造方法、並びに非水電解液電池

技術分野

本発明は、非水電解液電池用の正極及びその製造方法、並びに該正極を備えた非水電解液電池に関し、特に、非水電解液 1 次電池及び非水電解液 2 次電池用の正極及びその製造方法、並びに該正極を備えた非水電解液 1 次電池及び非水電解液 2 次電池に関する。

背景技術

近年、エレクトロニクスの急速な進歩に伴い、特に小型電子機器の電源として、小型、軽量で、かつ長寿命、高エネルギー密度の電池が求められている。これに対し、二酸化マンガンを正極とし、リチウムを負極とするリチウム 1 次電池等の非水電解液 1 次電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいために、高エネルギー密度を有する電池の一つとして知られており、多くの種類のものが活発に研究されている。また、空気入りタイヤにパンク等が生じても、修理・補修ができる場所までの相当距離を継続走行できるランフラットタイヤが開発されている。これに伴い、タイヤの内圧を測定し、一定以下の内圧になった場合に、異常を伝える信号を送信する内圧警報装置を、前記ランフラットタイヤに設けることが提案されている。ここで、内圧警報装置の電源としては、前述の小型、軽量で、かつ長寿命、高エネルギー密度の二酸化マンガンを正極とし、リチウムを負極とする非水電解液 1 次電池が用いられている。

上記非水電解液 1 次電池においては、負極を形成する材料として、リチウムが多用されているが、該リチウムは水あるいはアルコールなど活性プロトンを持つ化合物と激しく反応するため、使用される電解質は非水溶液又は固体電解質に限られる。固体電解質はイオン伝導性が低いため、低放電電流における使用にの

み限られる。従って、現在、一般に用いられる電解液は、エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒である。

一方、従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の2次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液2次電池（金属リチウム2次電池、リチウムイオン2次電池等）が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液2次電池によって駆動している。

これらの非水電解液2次電池においては、正極を形成する材料としてリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極を形成する材料としてカーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。又、カメラ用の非水電解液2次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

発明の開示

上述のように非水電解液1次電池は、小型、軽量で、かつ長寿命、高エネルギー密度であるが、タイヤ内圧の他にタイヤの諸情報を伝達するように内圧警報装置の高機能化が要請され、それに伴い電力消費量が増大するので、現存する非水電解液1次電池を内圧警報装置の電源に用いたのでは、寿命が短く、短期間で交換が必要になるという問題が生じる。

また、非水電解液1次電池においては、負極材料がリチウム金属やリチウム合金であり、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素を発生したり、発火したりする等して危険性が高いという問題があった。更に、リチウム金属は低融点

(約 170℃)であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題もあった。また更に、上述した電池の発熱に伴い有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こったりする等という問題もあった。また更に、本来充電を想定していない非水電解液 1 次電池においても、誤操作による充電があり得、こうした場合に発火を引き起こすという問題もあった。

一方、上述のように現用の非水電解液 2 次電池はニカド電池に比べてエネルギー密度が高いため、高い充放電容量を有するという利点を有するものの、利用者が充電を行う負担を更に軽減するためには、更に充放電容量を向上させる必要がある。

また、非水電解液 2 次電池の負極材料としてアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合、該アルカリ金属は水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素を発生したり、発火したりする等して危険性が高いという問題がある。更に、リチウム金属は低融点(約 170℃)であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題もある。また更に、上述した電池の発熱に伴い有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こったりする等という問題もある。

そこで、本発明の目的は、放電容量及びエネルギー密度が高いため高出力で長寿命な非水電解液 1 次電池を提供することにある。また、本発明の他の目的は、放電容量及びエネルギー密度が高いことに加え、安全性の高い非水電解液 1 次電池を提供することにある。

更に、本発明のその他の目的は、充放電容量が高い非水電解液 2 次電池を提供することにある。また更に、本発明のその他の目的は、充放電容量が高いことに

加え、安全性の高い非水電解液 2 次電池を提供することにある。

上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明者らは、二酸化マンガンを正極活物質とする非水電解液 1 次電池において、正極を改良することによって、放電容量及びエネルギー密度の高い、高出力で長寿命なリチウム 1 次電池が得られ、更に電解液にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、放電容量及びエネルギー密度が更に高く、かつ安全性の高い非水電解液 1 次電池が得られることを見出した。

また、本発明者らは、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする非水電解液 2 次電池において、正極を改良することによって、充放電容量の高い非水電解液 2 次電池が得られ、更に電解液にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、充放電容量が更に高く、かつ安全性の高い非水電解液 2 次電池が得られることを見出した。

即ち、本発明は、

1. 二酸化マンガンの粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液 1 次電池用の正極である。
2. 前記金属酸化物が、二酸化チタンであることを特徴とする前記 1 項に記載の非水電解液 1 次電池用の正極である。
3. 前記金属酸化物の質量が、前記二酸化マンガンの質量に対し、0.5%から 4%であることを特徴とする前記 1 項又は 2 項に記載の非水電解液 1 次電池用の正極である。
4. (I) 有機溶媒中に、二酸化マンガんと、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を製造する工程と、
(II) 該混合液に、水を加えて金属水酸化物を生成する工程と、

(III) 生成した金属水酸化物を含有する液を加熱乾燥することにより、金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を二酸化マンガンの粒子間に分散させた正極用粉末を製造する工程と、

(IV) 該正極用粉末を成形して正極を製造する工程とからなることを特徴とする非水電解液 1 次電池用の正極の製造方法である。

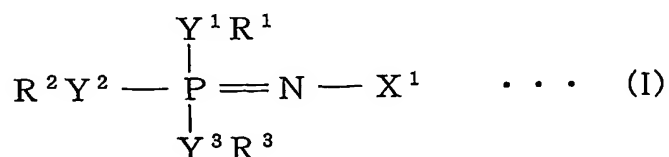
5. 前記金属がチタンであることを特徴とする前記 4 項に記載の非水電解液 1 次電池用の正極の製造方法である。

6. 前記金属のアルコキシドが、チタンイソプロポキシド($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)であることを特徴とする前記 4 項に記載の非水電解液 1 次電池用の正極の製造方法である。

7. 前記 1 項から 3 項の何れかに記載の正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えた非水電解液 1 次電池である。

8. 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする前記 7 項に記載の非水電解液 1 次電池である。

9. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ (300cP) 以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする前記 8 項に記載の非水電解液 1 次電池である。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、夫々独

立して 2 価の連結基、2 価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は 3～15 を表す。)

10. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されることを特徴とする前記 9 項に記載の非水電解液 1 次電池である。



(式中、 n は 3～13 を表す。)

11. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする前記 9 項に記載の非水電解液 1 次電池である。



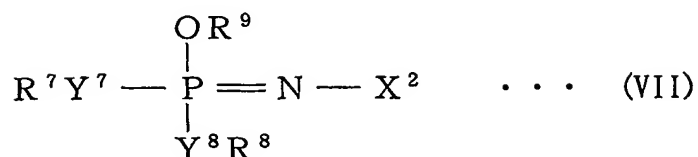
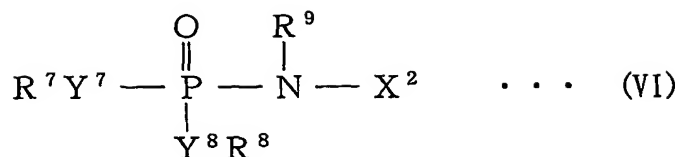
(式中、 R^5 は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも 1 つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は 3～8 を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

12. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする前記 8 項に記載の非水電解液 1 次電池である。



(式中、 R^6 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は 3～6 を表す。)

13. 前記異性体が、下記式(VI)で表され、且つ下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする前記 8 項に記載の非水電解液 1 次電池である。



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)

14. LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物の粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液2次電池用の正極である。

15. 前記金属酸化物が、酸化チタンであることを特徴とする前記14項に記載の非水電解液2次電池用の正極である。

16. 前記金属酸化物の質量が、前記リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5%から4%であることを特徴とする前記14項又は15項に記載の非水電解液2次電池用の正極である。

17. (I) 有機溶媒中に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物と、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を製造す

る工程と、

(II) 該混合液に、水を加えて金属水酸化物を生成する工程と、

(III) 生成した金属水酸化物を含有する液を加熱乾燥することにより、金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を前記リチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させた正極用粉末を製造する工程と、

(IV) 該正極用粉末を成形して正極を製造する工程と

からなることを特徴とする非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法である。

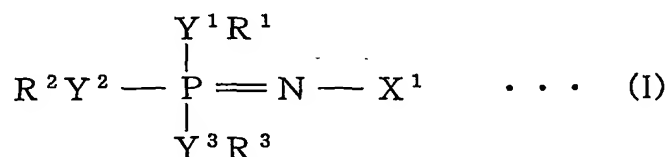
18. 前記金属がチタンであることを特徴とする前記 17 項に記載の非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法である。

19. 前記金属のアルコキシドが、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$) であることを特徴とする前記 17 項に記載の非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法である。

20. 前記 14 項から 16 項の何れかに記載の正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えた非水電解液 2 次電池である。

21. 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする前記 20 項に記載の非水電解液 2 次電池である。

22. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において 300mPa·s (300cP) 以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする前記 21 項に記載の非水電解液 2 次電池である。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモ

ン、ピスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。）



（式中、 R^4 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す。）

23. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されることを特徴とする前記22項に記載の非水電解液2次電池である。



（式中、 n は3～13を表す。）

24. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする前記22項に記載の非水電解液2次電池である。



（式中、 R^5 は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～8を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。）

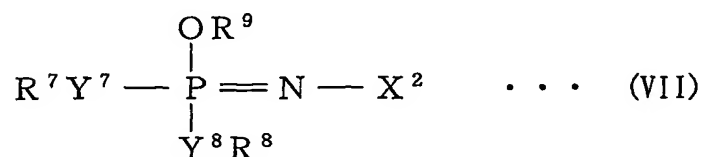
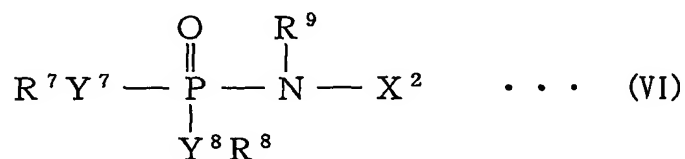
25. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする前記21項に記載の非水電解液2次電池である。



（式中、 R^6 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～6を表す。）

26. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(VI)で表され、かつ下記式

(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする前記 2 1 項に記載の非水電解液 2 次電池である。



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、夫々独立して 2 価の連結基、2 価の元素又は単結合を表す。)

図面の簡単な説明

図 1 は、汎用のリチウム 1 次電池（従来例 1）と、本発明に係る二酸化マンガ
ン粒子間に酸化チタン粒子を分散させた粉末を用いた正極を備えるリチウム 1 次
電池（実施例 1）のそれぞれの常温放電曲線を示す。

図 2 は、汎用のリチウム 1 次電池（従来例 1）と、本発明に係る二酸化マンガ
ン粒子間に酸化チタン粒子を分散させた粉末を用いた正極と、ホスファゼン誘導
体を添加した電解液とを備えるリチウム 1 次電池（実施例 4）のそれぞれの常温
放電曲線を示す。

発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。

<非水電解液 1 次電池用の正極>

本発明の非水電解液 1 次電池用の正極は、二酸化マンガと、該二酸化マンガ

ンの粒子間に分散させた金属酸化物とからなり、必要に応じて、導電材及び結着剤等の非水電解液 1 次電池の技術分野で通常使用されている添加剤を含む。

本発明で使用する二酸化マンガンは、電気化学合成であっても、化学合成であってもよい。該二酸化マンガンは、非水電解液 1 次電池の正極活物質として通常使用される材料の中でも、放電電位が高く高容量であり、安全性及び電解液の濡れ性に優れ、更にコストの点でも優れる。該二酸化マンガンの粒径は $1\sim 60\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\sim 40\mu\text{m}$ である。粒径が $1\mu\text{m}$ 未満又は $60\mu\text{m}$ を超えると、正極合材（二酸化マンガン、導電材及び結着剤からなる）成形時にパッキングが悪くなるか、又は単位体積中に含まれる正極活物質量が少なくなるため、放電容量が減少することがあるので好ましくない。

本発明に用いる金属酸化物としては、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄が挙げられ、これらは 1 種単独でも、2 種以上の併用であってもよい。該金属酸化物は非常に微細な粒子であるのが好ましく、その粒径は $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\text{nm}\sim 60\text{nm}$ である。粒径が 10nm 未満の粒子は工業的には合成が困難であり、 $1\mu\text{m}$ を超えると単位体積当りに含まれる正極活物質としての二酸化マンガンの量が減少して、単位体積当りのエネルギー量が減少するため好ましくない。

本発明では、二酸化マンガンの粒子間に、金属酸化物を分散させているので、二酸化マンガン粒子間に隙間が生じる。該隙間には電解液が効率よく浸入できるため、電解液と二酸化マンガンの接触面積が増大し、その結果として二酸化マンガンの利用率が上がり、放電容量及びエネルギー密度が向上する。二酸化マンガン粒子間に隙間を形成する金属酸化物の中でも酸化チタンが特に好ましく、その理由として、酸化チタンは、非水電解液 1 次電池の電池電極反応を阻害しないこと、効果的に水分を吸収して電池の安定性に寄与するだけでなく、添加により著しく導電性を低下させることが無い（内部抵抗が上昇しない）こと等が挙げられる。

本発明の正極における金属酸化物の質量は、二酸化マンガンの質量に対し、0.5%から4%が好ましい。金属酸化物の質量が、二酸化マンガンの質量に対し、0.5%未満であると、金属酸化物を二酸化マンガンの粒子間に分散させて隙間を形成する効果が十分でなく、4%を超えると、単位体積当りの二酸化マンガンの量が減少すると同時に、二酸化マンガンの粒子表面が金属酸化物で覆われ、電解液と二酸化マンガンの接触面積が減少してしまうため好ましくない。

本発明の非水電解液1次電池用の正極に、必要に応じて添加する添加剤のうち、導電材としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極用粉末：導電材：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2（質量比）で配合できる。

正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

<非水電解液1次電池用の正極の製造方法>

本発明の非水電解液1次電池用の正極は、二酸化マンガンの粒子間に、非常に微細な金属酸化物の粒子が分散されているのが好ましいため、金属酸化物は、好ましくはゾルゲル法により調製する。なお、非常に微細な粒子が調製できさえすれば、調製法は特に制限されない。

本発明の非水電解液1次電池の正極の製造方法では、第1の工程として、有機溶媒中に、二酸化マンガんと、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を調製する。有機溶媒としては、メタノール、エタノール等の低沸点アルコール或いはアセトン等の低沸点ケトン類等が好ましく、特にエタノールが好ましい。一方、金属アルコキシドにおけるアルコキシ基としては、有機溶媒に対する金属アルコキシドの溶解性の観点から、イソプロポキシ

基、 n -プロポキシ基等が好ましい。

第2の工程では、第1工程で調製した混合液に水を加え、前記金属アルコキシドの加水分解反応により、該金属アルコキシドに対応する金属水酸化物を生成する。なお、第2の工程は、氷冷しながら行うのが好ましい。

次に、第3の工程で、金属水酸化物を含有した液を加熱・乾燥することにより、溶媒を除去しながら金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を二酸化マンガ粒子間に分散させた正極用粉末を製造する。なお、溶媒の除去と脱水を完全に行うため、加熱・乾燥は120～300℃の温度で十分な時間行うのが好ましい。

次に、第4の工程で、第3の工程で得た正極用粉末を所定の形状に成形してリチウム1次電池用の正極を得る。成形方法は、非水電解液1次電池の製造過程で破損しない程度の強度の正極が成形できれば特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。例えば、目的とする非水電解液1次電池の正極の形状に対応した型により、前記正極用粉末を打ち抜き機で打ち抜くことによっても実施できる。なお、成形の前に、前述の導電材、結着剤等の添加剤を、正極用粉末に混合・混練してペースト状とし、熱風乾燥(100～120℃)した後に、打ち抜き機で打ち抜いてもよい。

上記の方法で得られた正極は、二酸化マンガの粒子間に非常に微細な金属酸化物粒子が分散されており、単位体積当りの正極活物質質量(二酸化マンガ量)を大きく減ずることなく、二酸化マンガのみからなる正極に比べ、放電容量及びエネルギー密度が著しく高い、高出力で長寿命な非水電解液1次電池の正極である。

<非水電解液2次電池用の正極>

本発明の非水電解液2次電池用の正極は、リチウム含有複合酸化物と、該リチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させた金属酸化物とからなり、必要に応じて、導電剤及び結着剤等の非水電解液2次電池の技術分野で通常使用されている添加剤を含む。

本発明で使用するリチウム含有複合酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、非水電解液 2 次電池の正極活物質として起電反応に直接あずかる物質である。該リチウム含有複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 が挙げられ、これらのリチウム含有複合酸化物は、1 種単独で使用するでもよく、2 種以上を併用してもよい。該リチウム含有複合酸化物の粒径は $1 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $20 \sim 40 \mu\text{m}$ である。粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満又は $60 \mu\text{m}$ を超えると、正極合材（正極活物質、導電剤及び結着剤からなる）成形時にパッキングが悪くなるか、又は単位体積中に含まれる正極活物質量が少なくなるため、充放電容量が減少することがあるので好ましくない。

本発明に用いる金属酸化物としては、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄が挙げられ、これらは 1 種単独でも、2 種以上の併用であってもよい。該金属酸化物は非常に微細な粒子であるのが好ましく、その粒径は $10\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\text{nm} \sim 60\text{nm}$ である。粒径が 10nm 未満の粒子は工業的には合成が困難であり、 $1 \mu\text{m}$ を超えると単位体積当りに含まれる正極活物質の量が減少して、単位体積当りのエネルギー量が減少するため好ましくない。

本発明では、リチウム含有複合酸化物の粒子間に、金属酸化物を分散させているので、リチウム含有複合酸化物粒子間に隙間が生じる。該隙間には電解液が効率よく浸入できるため、電解液とリチウム含有複合酸化物との接触面積が増大し、その結果としてリチウム含有複合酸化物の利用率が上がり、充放電容量が向上する。リチウム含有複合酸化物粒子間に隙間を形成する金属酸化物の中でも酸化チタンが特に好ましく、その理由として、酸化チタンは、非水電解液 2 次電池の電池電極反応を阻害しないこと、効果的に水分を吸収して電池の安定性に寄与するだけでなく、添加により著しく導電性を低下させることが無い（内部抵抗が上昇しない）こと等が挙げられる。

本発明の正極における金属酸化物の質量は、リチウム含有複合酸化物の質量に

対し、0.5%から4%が好ましい。金属酸化物の質量が、リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5%未満であると、金属酸化物をリチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させて隙間を形成する効果が十分でなく、4%を超えると、単位体積当りの正極活物質質量が減少すると同時に、リチウム含有複合酸化物の粒子表面が金属酸化物で覆われ、電解液とリチウム含有複合酸化物との接触面積が減少してしまうため好ましくない。

本発明の非水電解液2次電池用の正極に、必要に応じて添加する添加剤のうち、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極用粉末：導電剤：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2（質量比）で配合できる。

正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

<非水電解液2次電池用の正極の製造方法>

本発明の非水電解液2次電池用の正極は、前記リチウム含有複合酸化物の粒子間に、非常に微細な金属酸化物の粒子が分散されているのが好ましいため、金属酸化物は、好ましくはゾルゲル法により調製する。なお、非常に微細な粒子が調製できさえすれば、調製法は特に制限されない。

本発明の非水電解液2次電池に用いる正極は、下記の第1乃至第4の工程に従って製造することができる。第1の工程では、有機溶媒中に、前記リチウム含有複合酸化物と、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を調製する。有機溶媒としては、メタノール、エタノール等の低沸点アルコール或いはアセトン等の低沸点ケトン類等が好ましく、特にエタノールが好ましい。一方、金属アルコキシドにおけるアルコキシ基としては、有機

溶媒に対する金属アルコキシドの溶解性の観点から、イソプロポキシ基、n-プロポキシ基等が好ましい。

第2の工程では、第1工程で調製した混合液に水を加え、前記金属アルコキシドの加水分解反応により、該金属アルコキシドに対応する金属水酸化物を生成する。なお、第2の工程は、氷冷しながら行うのが好ましい。

次に、第3の工程で、金属水酸化物を含有した液を加熱・乾燥することにより、溶媒を除去しながら金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物をリチウム含有複合酸化物粒子間に分散させた正極用粉末を製造する。なお、溶媒の除去と脱水を完全に行うため、加熱・乾燥は120～300℃の温度で十分な時間行うのが好ましい。

次に、第4の工程で、第3の工程で得た正極用粉末を所定の形状に成形して非水電解液2次電池用の正極を得る。成形方法は、非水電解液2次電池の製造過程で破損しない程度の強度の正極が成形できれば特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。例えば、上記正極用粉末と、前述の導電材及び結着剤等の添加剤と、酢酸エチルやエタノール等の有機溶媒とを混合・混練した後、ロール圧延により所望の厚さ・幅のシートを作製することによっても実施できる。

上記の方法で得られた正極は、リチウム含有複合酸化物の粒子間に非常に微細な金属酸化物粒子が分散されており、単位体積当りの正極活物質質量（リチウム含有複合酸化物量）を大きく減ずることなく、リチウム含有複合酸化物のみからなる正極に比べ、充放電容量が著しく高い非水電解液2次電池の正極である。

＜非水電解液電池＞

本発明の非水電解液電池は、上述した正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒及び支持塩からなる電解液とを備え、必要に応じて、セパレーター等の非水電解液電池の技術分野で通常使用されている部材を備える。

— 負極 —

本発明の非水電解液電池の負極材料は1次電池と2次電池で一部異なり、例え

ば、非水電解液1次電池の負極としては、リチウム金属自体の他、リチウム合金等が挙げられる。リチウムと合金をつくる金属としては、S n、P b、A l、A u、P t、I n、Z n、C d、A g、M g等が挙げられる。これらの中でも、埋蔵量の多さ、毒性の観点からA l、Z n、M gが好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

一方、非水電解液2次電池の負極としては、リチウム金属自体、リチウムとA l、I n、P b又はZ n等との合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

— 非水電解液 —

本発明の非水電解液電池の電解液は、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とからなる。非水電解液電池の負極は、前述のようにリチウム等のアルカリ金属を含むため、水との反応性が非常に高く、従って、溶媒には水と反応しない非プロトン性有機溶媒を用いる。該非プロトン性有機溶媒は、電解液の低粘度化が可能であり、容易に電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

— 非プロトン性有機溶媒 —

本発明の非水電解液電池の電解液を構成する非プロトン性有機溶媒は、負極に使用されるリチウム又はリチウム合金と反応しない。非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカー

ボネート、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。

これらの中でも非水電解液 1 次電池に使用する場合は、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適であり、非水電解液 2 次電池に使用する場合は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。環状のエステル化合物は、比誘電率が高く前述した支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため、電解液の低粘度化の点で好適である。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

— 支持塩 —

支持塩としては、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。該リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

電解液中の支持塩の含有量としては、一次電池の場合、電解液の溶媒成分 1L に対し、0.2~1.5 モルが好ましく、0.5~1 モルがより好ましく、一方、二次電池の場合、電解液の溶媒成分 1kg に対し、0.2~1 モルが好ましく、0.5~1 モルがより好ましい。含有量が、0.2 モル未満の場合には、電解液の十分な導電性を確保することができず、一次電池においては電池の放電特性に支障をきたすことがあり、二次電池においては電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1 モルを超える場合には、電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの十分な移動度が確保できないため、前述と同様に電解液の十分な導電性が確保できず、結果とし

て溶液抵抗が上昇するため、一次電池においては、パルス放電、低温特性に支障をきたすことがあり、二次電池においては、充放電特性に支障をきたすことがある。

---ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体---

前記非プロトン性有機溶媒には、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体が添加されているのが好ましい。

非水電解液1次電池においては、前述のように、二酸化マンガンの粒子間に、特定の金属酸化物を分散させることにより、該非水電解液1次電池の放電容量及びエネルギー密度を向上させることができるが、更に非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、放電容量及びエネルギー密度を更に向上させることができ、高出力で長寿命なりチウム1次電池が得られる。

また、従来、非水電解液1次電池における非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こったりするため危険性が高く、短絡時に生じる火花が電解液に引火し、発火・破裂の原因となる危険性も高いが、これら従来の電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、200℃以下程度の比較的低温における電解液の気化・分解等が抑制され、発火・引火の危険性が低減され、仮に負極材料の溶融等により電池内部での発火があっても、類焼の危険性が低い。更に、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、前記発火・引火の危険性は効果的に低減される。また更に、従来の電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、低温及び高温特性にも優れた非水電解液1次電池を提供することが可能となる。更に、ホスファゼンは、1次電池として十分に機能するだけの電位窓を有しており、放電によって分解することはない。また、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼンは、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤と

して機能するし、有機置換基を有するホスファゼンは、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。加えて使用者が誤って充電した際にも、ホスファゼンはデンドライト生成の抑制効果を有するために無添加系に比してより安全性は高くなる。

一方、非水電解液２次電池においては、前述のようにリチウム含有複合酸化物の粒子間に特定の金属酸化物を分散させることにより、該非水電解液２次電池の充放電容量を向上させることができるが、更に非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、充放電容量を更に向上させることができる。

また、従来の非水電解液２次電池の電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こることがあるため危険性が高いが、これら従来の電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、200℃以下程度の比較的低温における電解液の気化・分解等が抑制され、発火・引火の危険性が低減される。また、仮に負極材料の熔融等により電池内部での発火があっても、類焼の危険性が低い。さらに、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、発火・引火の危険性は効果的に低減され、高電圧・高放電容量、大電流放電性等の優れた電池性能をも併せ持つ非水電解液２次電池を提供することが可能となる。また更に、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼンは、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤として機能するし、有機置換基を有するホスファゼンは、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。加えて充電の際にも、ホスファゼンはデンドライト生成の抑制効果を有するために無添加系に比してより安全性は高くなる。

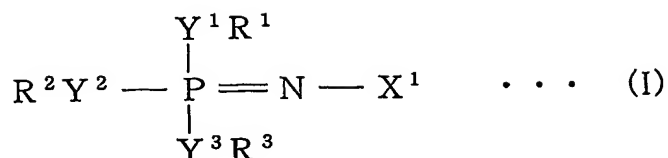
尚、本発明において、発火・引火の危険性は、J I S K 7 2 0 1 に従った酸素指数測定により評価した。なお、酸素指数とは、J I S K 7 2 0 1 に規定の所

定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反対に酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。本願では、上記酸素指数に準じた限界酸素指数で発火・引火の危険性を評価した。

ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された電解液は、限界酸素指数が 21 体積%以上であることが好ましい。限界酸素指数が 21 体積%未満であると、発火・引火の抑制効果が十分でないことがある。大気条件下では酸素指数は 20.2 体積%に相当するため、限界酸素指数 20.2 体積%では大気中で燃焼することを意味する。発明者らの鋭意検討により、限界酸素指数 21 体積%以上であれば自己消火性を、23 体積%以上であれば難燃性を、25 体積%以上であれば不燃性を有することを見出した。

なお、ここで表記している自己消火性・難燃性・不燃性は、UL 94 HB 法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに 1.0mL の電解液を染み込ませ 127mm×12.7mm の試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が 25～100mm ラインの間で消火し、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性有りとし、着火した炎が装置の 25mm ラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長 0mm）を不燃性ありとしたものである。

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、特に制限はないが、粘度が比較的 low、支持塩を良好に溶解する観点からは、25℃における粘度が 300mPa·s (300cP) 以下であって、次式(I)又は次式(II)で表されるホスファゼン誘導体が好ましい。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す。)

式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体の25℃における粘度としては、300mPa・s(300cP)以下であることが必要であり、100mPa・s(100cP)以下が好ましく、20mPa・s(20cP)以下が更に好ましく、5mPa・s(5cP)以下が特に好ましい。粘度が、300mPa・s(300cP)を超えると、支持塩が溶解し難くなり、正極材料、セパレーター等への濡れ性が低下し、電解液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、特に、氷点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。

式(I)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

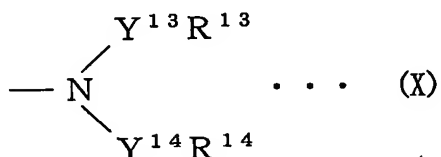
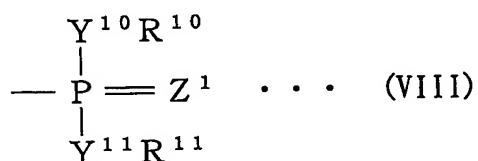
ここで、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ

基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であるが、この中でもフッ素が特に好ましく、次いで塩素が好ましい。二次電池において、フッ素を使用した場合には塩素と比較してサイクル特性が良好である傾向がある。

式(I)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましく、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の連結基が特に好ましい。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。 $Y^1 \sim Y^3$ は総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

式(I)において、 X^1 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なく

とも1種を含む有機基が好ましい。これらの有機基の内、次式(VIII)、(IX)又は(X)で表される構造を有する有機基がより好ましい。



但し、式(VIII)、(IX)、(X)において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ は、独立に2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 Z^1 は2価の基又は2価の元素を表す。

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ としては、式(I)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。式(VIII)の R^{10} と R^{11} とは、及び式(X)の R^{13} と R^{14} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ で表される基としては、式(I)における $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む基である場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

式(VIII)において、 Z^1 としては、例えば、 CH_2 基、 CHR (R は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR 基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。また、 Z^1 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

これら有機基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、式(VIII)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が式(IX)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

式(II)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、非水電解液1次電池に使用する場合は、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、フェノキシ基が特に好ましく、非水電解液2次電池に使用する場合は、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基が特に好ましい。これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置

換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられ、フッ素原子で置換された置換基としては、例えば、トリフルオロエトキシ基が挙げられる。

式(I)、(II)、(VIII)～(X)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^{10} \sim Y^{14}$ 、 Z^1 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有するホスファゼン誘導体の合成が可能となる。これらホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液を低粘度化して電池の低温特性を向上させ、更に電解液の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、次式(III)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 n は3～13を表す。)

式(III)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で低粘度の液体であり、かつ、凝固点降下作用を有する。このため、該ホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液に優れた低温特性を付与することが可能となり、また、電解液の低粘度化が達成され、低内部抵抗及び高い導電率を有する非水電解液電池を提供することが可能となる。このため、特に気温の低い地方や時期において、低温条件下で使用しても、長時間に渡って優れた放電特性を示す非水電解液電池を提供することが可能となる。

式(III)において、 n としては、電解液に優れた低温特性を付与し得、電解液の低粘度化が可能な点で、3～5が好ましく、3～4が更に好ましく、3が特に好ましい。 n の値が小さい場合には沸点が低く、接炎時の着火防止特性を向上させることができる。一方、 n の値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼンを適時選択し、使用することも可能である。

式(III)における n 値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(III)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20cP)以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ (10cP)以下が好ましく、 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ (5cP)以下がより好ましい。なお、本発明において粘度は、粘度測定計(R型粘度計 Model RE500-SL、東機産業(株)製)を用い、 1rpm 、 2rpm 、 3rpm 、 5rpm 、 7rpm 、 10rpm 、 20rpm 、及び 50rpm の各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50~60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、次式(IV)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 R^5 は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3~8を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

上記式(II)のホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液に優れた自己消火性ないし難燃性を付与して電解液の安全性を向上させることができるが、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基であるホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液により優れた安全性を付与することが可能となる。更に、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素であるホスファゼン誘導体を含有すれば、更に優れた安全性を付与することが可能となる。即ち、フッ素を含まないホスファゼン誘導体に比べ、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であるホスファゼン誘導体は、電解液をより燃え難くする効果があり、電解液に対し更に優れた安全性

を付与することができる。

なお、式(IV)において、全 R^5 がフッ素であり、かつ n が3である環状のホスファゼン誘導体自体は不燃性であり、炎が近づいた際の着火を防止する効果は大きい。沸点が非常に低いことから、それらが総て揮発してしまうと残された非プロトン性有機溶媒等が燃焼してしまう。

式(IV)における一価の置換基としては、アルコキシ基のほか、アルキル基、アシル基、アリール基、カルボキシル基等が挙げられ、電解液の安全性の向上に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、ブトキシ基等のほか、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、電解液の安全性の向上に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基が特に好ましい。また、電解液の低粘度化の点ではメトキシ基が好ましい。

式(IV)において、 n としては、電解液に優れた安全性を付与し得る点で、3～5が好ましく、3～4が更に好ましい。

前記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(IV)の R^5 が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。

前記フッ素のホスファゼン誘導体における含有量としては、3～70重量%が好ましく、7～45重量%がより好ましい。含有量が前記数値範囲内であれば、本発明の特有の効果である「優れた安全性」を特に好適に奏することができる。

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の分子構造としては、前述のフッ素以外にも塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。但し、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。二次電池において、フッ素を使用した場合には塩素と比較してサイクル特性が良好である傾向がある。

式(IV)における R^5 及び n 値を適宜選択することにより、より好適な安全性、粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20cP) 以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ (10cP) 以下が好ましく、 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ (5cP) 以下がより好ましい。

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、電解液の粘度上昇を抑制しつつ、電解液の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、 25°C (常温) において固体であって、次式(V)で表されるホスファゼン誘導体も好ましい。



(式中、 R^6 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～6を表す。)

式(V)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25°C)で固体であるため、電解液に添加すると電解液中で溶解して電解液の粘度が上昇する。しかし、後述するように所定の添加量であれば電解液の粘度上昇率が低く、低内部抵抗及び高い導電率を有する非水電解液電池となる。加えて、式(V)で表されるホスファゼン誘導体は電解液中で溶解するため、電解液の長期安定性に優れる。

式(V)において、 R^6 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、アルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基 (イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基)、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が好ましく、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基 (イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基)、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等がより好ましい。前記一価の置換基は、前述のハロゲン

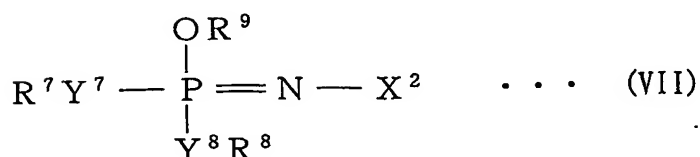
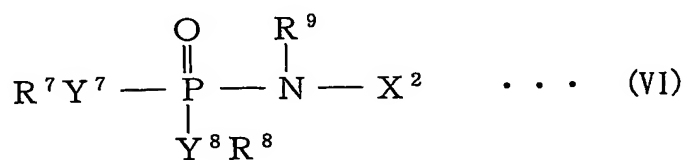
元素を含むのが好ましい。

式(V)において、nとしては、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、3又は4が特に好ましい。

式(V)で表されるホスファゼン誘導体としては、例えば、前記式(V)においてR⁶がメトキシ基であってnが3である構造、式(V)においてR⁶がメトキシ基及びフェノキシ基の少なくとも何れかであってnが4である構造、式(V)においてR⁶がエトキシ基であってnが4である構造、式(V)においてR⁶がイソプロポキシ基であってnが3又は4である構造、式(V)においてR⁶がn-プロポキシ基であってnが4である構造、式(V)においてR⁶がトリフルオロエトキシ基であってnが3又は4である構造、式(V)においてR⁶がフェノキシ基であってnが3又は4である構造が、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、特に好ましい。

式(V)における各置換基及びn値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体の異性体としては、特に制限されないが、非水電解液電池の低温特性を向上させ、更に電解液の耐劣化性及び安全性を向上させる観点から、次式(VI)で表され、かつ次式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい。



(式(VI)及び(VII)において、R⁷、R⁸及びR⁹は、夫々独立して一価の置換基又

はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。）

式(VI)で表され、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体は、電解液に添加されると、電解液に極めて優れた低温特性を発現させ得る。

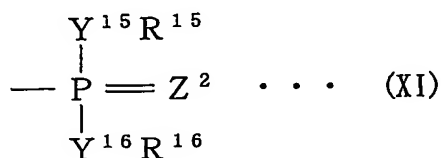
式(VI)における R^7 、 R^8 及び R^9 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の低温特性及び電気化学的安定性の点で、フッ素及びアルコキシ基等が好ましい。また、電解液の低粘度化の点で、フッ素、アルコキシ基、及びフッ素等を含むアルコキシ基等が好ましい。 $R^7 \sim R^9$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

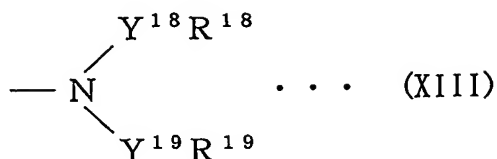
ここで、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^7 \sim R^9$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であるが、この中でもフッ素が特に好ましく、次いで塩素が好ましい。二次電池において、フッ

素を使用した場合には塩素と比較してサイクル特性が良好である傾向がある。

式(VI)において、 Y^7 及び Y^8 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましい。また、 Y^7 及び Y^8 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。電解液の安全性が向上する点では、硫黄及び／又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、並びに硫黄元素が特に好ましく、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。 Y^7 及び Y^8 は、同一種類でもよく、互いに異なる種類でもよい。

式(VI)において、 X^2 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましく、次式(XI)、(XII)又は(XIII)で表される構造を有する置換基がより好ましい。





但し、式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ は、独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ は、独立に2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 Z^2 は2価の基又は2価の元素を表す。

式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ としては、式(VI)における $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。式(XI)の R^{15} と R^{16} とは、及び式(XIII)の R^{18} と R^{19} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ で表される基としては、式(VI)における $\text{Y}^7 \sim \text{Y}^8$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び／又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、或いは硫黄元素である場合には、電解液の安全性が向上するため特に好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

式(XI)において、 Z^2 としては、例えば、 CH_2 基、 CHR' (R' は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR' 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2

価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR' 基、 NR' 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。また、 Z^2 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。特に、硫黄及び／又はセレン元素を含む2価の基、硫黄元素、或いはセレン元素である場合には、電解液の安全性が向上するため好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の基、及び酸素元素が特に好ましい。

これら置換基としては、特に効果的に安全性を向上できる点で、式(XI)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。更に、式(XI)において、 Z^2 、 Y^{15} 及び Y^{16} が酸素元素である場合には、特に、電解液に極めて優れた低温特性を発現させることが可能となる。また、置換基が、式(XII)で表されるような硫黄を含む置換基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

式(VI)、及び(XI)～(XIII)における $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ 、 $\text{Y}^7 \sim \text{Y}^8$ 、 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ 、 Z^2 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(VI)で表される異性体は、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体であり、例えば、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成する際の真空度及び／又は温度を調節することで製造でき、該異性体の電解液における含有量(体積%)は、下記測定方法により測定することができる。

<<測定方法>>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)又は高速液体クロマトグラフィーによって試料のピーク面積を求め、該ピーク面積を、予め求めておいた前記異性体のモルあたりの面積と比較することでモル比を得、更に比重を考慮して体積換算することで測定できる。

式(VII)で表されるホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的 low、支持塩を

良好に溶解し得るものが好ましい。式(VII)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 としては、式(VI)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 の説明で述べたのと同様のものが総て好適に挙げられる。

式(I)、式(II)、式(V)若しくは式(VII)で表されるホスファゼン誘導体又は式(VI)で表される異性体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するものが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体又は異性体の含有量が少なくても、効果的に電解液の発火・引火の危険性を低減させることが可能となる。なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の場合は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉して安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

ホスファゼン誘導体又はホスファゼン誘導体の異性体におけるハロゲン元素の含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。含有量が2重量%未満では、ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがある一方、80重量%を超えると粘度が高くなるため、電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。

式(I)、式(II)、式(IV)、式(V)、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限は無いが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。一方、式(III)で表されるホスファゼン誘導体は引火点を有さない。ここで、引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいい、該引火点は、空気と可燃性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものである。ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有するか、又は引火点を有しないと、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

式(III)若しくは式(V)で表されるホスファゼン誘導体を、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を添加すると、支持塩の分解が抑制され電解液が著しく安定化する。従来の非水電解液電池に用いられるエステル系有機溶媒とリチウムイオン源となる支持塩とを含む電解液においては、支持塩が、経時と共に分解し、分解物が有機溶媒中に存在する微量の水等と反応することにより、電解液の導電性が低下したり、極材の劣化を生じたりする場合がある。これに対し、従来の電解液にホスファゼン誘導体又はホスファゼン誘導体の異性体を添加すると、支持塩の分解が抑制され、電解液の安定性が著しく向上する。一般的に非水電解液1次電池の支持塩としては LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が用いられ、支持塩そのものの加水分解が低い LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ が特に好ましいが、ホスファゼンの上記作用により LiBF_4 、 LiPF_6 も好適に使用することができる。

以下に、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解液における含有量を示す。「限界酸素指数」の観点から、電解液に対する式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は5体積%以上が好ましく、10から50体積%がより好ましい。含有量を前記数値範囲内の値に調整することにより、電解液の発火・引火の危険性は効果的に低減される。なお、引火の危険性は効果的に低減されるが、その範囲は用いる支持塩の種類や電解液の種類によって異なり、具体的には用いる系が最も低粘度に抑えられ、かつ限界酸素指数が21体積%以上になる含有量を適時選択することで最適化される。

「安全性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は5体積%以上が好ましく、式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は10体積%以上が好ましく、15体積%以上がより好ましく、式(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は20重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と

の総含有量は 20 体積%以上が好ましく、30 体積%以上が更に好ましい。含有量が該数値範囲内であれば、好適に電解液の安全性を向上させることができる。

「低温特性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は 1 体積%以上が好ましく、3 体積%以上がより好ましく、5 体積%以上が更に好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は 1 体積%以上が好ましく、2 体積%以上がより好ましく、5 体積%以上が更に好ましい。含有量が、1 体積%に満たないと、電解液の低温特性が十分でない。

「耐劣化性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は 2 体積%以上が好ましく、3~75 体積%がより好ましく、式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は 2 体積%以上が好ましく、2~75 体積%がより好ましく、(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は 2 重量%以上が好ましく、2~20 重量%がより好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は 2 体積%以上が好ましく、3~75 体積%がより好ましい。含有量が、該数値範囲内であれば、電解液の劣化を好適に抑制することができる。

「低粘度化」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は 3 体積%以上が好ましく、3~80 体積%がより好ましい。含有量が 3 体積%未満では、電解液を十分に低粘度化できない。

「粘度上昇抑制」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は 40 重量%以下が好ましく、35 重量%以下がより好ましく、30 重量%以下が更に好ましい。含有量が 40 重量%を超えると、電解液の粘度上昇が著しく大きくなり、内部抵抗が高く導電率が低くなり好ましくない。

1 次電池において、「安全性」の観点から、電解液としては、式(IV)若しくは式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiBF_4 又は LiCF_3SO_3 と、 γ -

ブチロラクトン及び／又はプロピレンカーボネートとを含む場合が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載に関わらず、含有量が少量であっても、安全性が非常に高い。即ち、この場合には、式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、優れた安全性を発現させるためには、5 体積%以上が好ましい。また、式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、 LiBF_4 を含む場合、優れた安全性を発現させるためには5～10 重量%が好ましく、10 重量%を超える量が更に好ましく、 LiCF_3SO_3 を含む場合、優れた安全性を発現させるためには5～25 重量%が好ましく、25 重量%を超える量が更に好ましい。また、式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との電解液における総含有量としては、 LiBF_4 を含む場合、優れた安全性を発現させるためには1.5～10 体積%が好ましく、10 体積%を超える量が更に好ましく、 LiCF_3SO_3 を含む場合、優れた安全性を発現させるためには2.5～15 体積%が好ましく、15 体積%を超える量が更に好ましい。なお、高温で使用することを目的とする場合には、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiBF_4 を支持塩として含む場合も好適である。

一方、2次電池において、「安全性」の観点から、電解液としては、式(IV)若しくは式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiPF_6 並びにエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートとを含む場合、或いは式(IV)若しくは式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiCF_3SO_3 及びプロピレンカーボネートとを含む場合が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載に関わらず、含有量が少量であっても、安全性が非常に高い。即ち、この場合には、式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、優れた安全性を発現させるためには、5 体積%以上が好ましい。また、式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、優れた安全性を発現させるた

めには2～5重量％が好ましく、5重量％を超える量が更に好ましい。また、式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との電解液における総含有量としては、優れた安全性を発現させるためには1.5～2.5体積％が好ましく、2.5体積％を超える量が更に好ましい。

— その他の部材 —

本発明の非水電解液電池に使用する他の部材としては、非水電解液電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μm 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムが特に好適である。

本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

— 非水電解液電池の形態 —

以上に説明した本発明の非水電解液電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。ボタンタイプの場合は、シート状の正極及び負極を作製し、該正極及び負極によりセパレーターを挟む等により、非水電解液電池を作製することができる。また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極(シート状)を重ね合わせて巻き上げる等により、非水電解液電池を作製することができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

<非水電解液 1 次電池>

(実施例 1)

リチウム 1 次電池用正極を、下記の方法で作製した。エタノール 10mL 中に、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 0.07g (0.25mmol) を加え、大気下、30 分間攪拌して溶解させた。次に、生成したエタノール溶液に、攪拌しながら、二酸化マンガン (三井鉱山製 EMD) 1g を添加し分散させた。次に、該分散液を氷冷しながら、これに水 0.5mL (27mmol) を添加し、これによりチタンイソプロポキシドを水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) にした。次に、生成した水酸化チタンを含有する混合液を、80℃ で加熱乾燥し、更に、300℃ で 1 時間乾燥することにより水酸化チタンを酸化チタンにし、該酸化チタンが二酸化マンガン粒子間に分散された粉末を得た。このようにして得られた粉末をガラスチューブのオープンに仕込み、100℃ で 1 時間脱水して、正極用粉末にした。正極用粉末中の酸化チタンの質量は、二酸化マンガンの質量に対し、2% であった。

この正極用粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを 8 : 1 : 1 の割合 (質量比) で混合・混練し、該混練物をドクターブレードで塗工した後、熱風乾燥 (100~120℃) して得たものを、φ16mm 打ち抜き機で切り出すことによりリチウム 1 次電池用の正極を作製した。なお、正極の質量は 19mg である。

この正極を用いて、下記のようにしてリチウム 1 次電池を作製した。なお、負極には、リチウム箔 (厚み 0.5mm) を φ16mm に打ち抜いたものを使用し、集電体にはニッケル箔を使用した。また、電解液は、 LiBF_4 を γ -ブチロラクトン (GBL) に 0.75mol/L の濃度で溶解させて調製した。セパレーターとしてセルローズセパレーター (日本高度紙工業社製 TF4030) を使用し、これを介して上記正負極を対座させ、上記電解液を注入して封口し、CR2016 型のリチウム 1 次電池を作製した。

本実施例のリチウム 1 次電池の電池特性を、下記の試験方法により求め、汎用

リチウム 1 次電池（従来例 1）と比較した。従来例 1 の汎用リチウム 1 次電池は、酸化チタンを分散させない以外は、実施例 1 のリチウム 1 次電池と同じ構造を有する。

これら電池を、25℃の大気下、1mA (0.2C) の定電流で 1.5V（下限電圧）まで放電して、図 1 に示す常温放電曲線を得た。図中、実線は実施例 1 の放電曲線を示し、点線は従来例 1 の放電曲線を示す。図 1 の放電曲線から放電容量を計算すると、実施例 1 の放電容量は 277mAh/g で、従来例 1 では 235mAh/g であった。更に、図 1 の放電曲線を基に、放電時間－電圧曲線を積分して、エネルギー密度を求めると、実施例 1 のエネルギー密度は 663Wh/kg で、従来例 1 では 583Wh/kg であった。

（実施例 2 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2）

二酸化マンガン粒子間に分散させる酸化チタンの量を表 1 記載のように変更する以外は実施例 1 と同様にして正極用粉末を調製し、リチウム 1 次電池を作製した。得られたリチウム 1 次電池に対して、実施例 1 と同様に放電容量及びエネルギー密度の測定を行い、その結果を表 1 に示す。

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
酸化チタンの量	質量%	2	0.5	4	0.3	5
放電容量	mAh/g	277	275	276	243	249
エネルギー密度	Wh/kg	663	659	660	601	622

これらの結果から、酸化チタンを二酸化マンガン粒子間に分散させることにより、放電容量及びエネルギー密度が向上することが分かる。

(実施例 4)

ホスファゼン誘導体 A (前記式 (IV) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 2 つがエトキシ基、4 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度: 1.2 mPa·s (1.2 cP)) 10 体積%と、 γ -ブチロラクトン (GBL) 90 体積%との混合溶液に、 $LiBF_4$ (リチウム塩) を 0.75 mol/L (M) の濃度で溶解させることにより電解液を調製する以外は、実施例 1 と同様にして CR2016 型のリチウム 1 次電池を作製し、同様に電池特性を試験し、図 2 に示す常温放電曲線を得た。図中、実線は実施例 4 の放電曲線を示し、点線は従来例 1 の放電曲線を示す。図 2 の放電曲線から放電容量を計算すると、実施例 4 の放電容量は 298mAh/g で、従来例 1 では 235mAh/g であった。更に、図 2 の放電曲線を基に、放電時間—電圧曲線を積分して、エネルギー密度を求めると、実施例 4 のエネルギー密度は 726Wh/kg で、従来例 1 では 583Wh/kg であった。

また、実施例 4 及び従来例 1 の電解液の限界酸素指数を JIS K 7201 に従って測定した。その結果、実施例 4 の電解液では限界酸素指数は 25.1 体積%であり、従来例 1 の電解液では 17.1 体積%であった。

(実施例 5 ～ 6 及び比較例 3 ～ 4)

二酸化マンガン粒子間に分散させる酸化チタンの量を表 2 記載のように変更する以外は実施例 1 と同様にして正極用粉末を調製し、実施例 4 と同じ電解液を用いて、リチウム 1 次電池を作製した。得られたリチウム 1 次電池に対して、実施例 1 と同様に放電容量及びエネルギー密度の測定を行い、その結果を表 2 に示す。

表 2

	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
酸化チタンの量	質量%	2	0.5	4	0.3	5
放電容量	mAh/g	298	290	288	240	260
エネルギー密度	Wh/kg	726	719	704	619	652

(実施例 7)

酸化チタンの代わりに酸化亜鉛を二酸化マンガンの粒子間に分散（二酸化マンガンの質量に対する酸化亜鉛の質量は 2%）させた以外は、実施例 4 と同様にしてリチウム 1 次電池を作製し、同様に放電容量及びエネルギー密度を測定した。その結果、放電容量は 295mAh/g であり、エネルギー密度は 720Wh/kg であった。

(実施例 8)

ホスファゼン誘導体 A の代わりにホスファゼン誘導体 B（前記式 (IV) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 1 つがメトキシ基、5 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度: 1.8mPa·s (1.8cP)) を用いた以外は、実施例 4 と同様に電解液を調製してリチウム 1 次電池を作製し、同様に放電容量及びエネルギー密度を測定した。その結果、放電容量は 297mAh/g であり、エネルギー密度は 725Wh/kg であった。また、実施例 4 と同様に電解液の限界酸素指数を測定したところ、限界酸素指数は 25.0 体積% であった。

(実施例 9)

ホスファゼン誘導体 A の代わりにホスファゼン誘導体 C（前記式 (IV) において、 n が 4 であり、8 つの R^5 のうち 1 つがエトキシ基、7 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度: 1.3mPa·s (1.3cP)) を用いた以外は、

実施例 4 と同様に電解液を調製してリチウム 1 次電池を作製し、同様に放電容量及びエネルギー密度を測定した。その結果、放電容量は 295mAh/g であり、エネルギー密度は 720Wh/kg であった。また、実施例 4 と同様に電解液の限界酸素指数を測定したところ、限界酸素指数は 25.8 体積%であった。

これらの結果から、酸化チタンを二酸化マンガン粒子間に分散させ、ホスファゼン誘導体を添加して電解液を調製することにより、放電容量及びエネルギー密度が著しく向上し、また、電解液の限界酸素指数が上昇し安全性が大きく向上することが分かる。

<非水電解液 2 次電池>

(実施例 10)

非水電解液 2 次電池用正極を、下記の方法で作製した。エタノール 10mL 中に、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (アルドリッチ製) 0.07g (0.25mmol) を加え、大気下、30 分間攪拌して溶解させた。次に、生成したエタノール溶液に、攪拌しながら、 LiCoO_2 (日本化学工業社製) 1g を添加し分散させた。次に、該分散液を氷冷しながら、これに水 0.5mL (27mmol) を添加し、これによりチタンイソプロポキシドを水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) にした。次に、生成した水酸化チタンを含有する混合液を、80℃で加熱乾燥し、更に、300℃で 1 時間乾燥することにより水酸化チタンを酸化チタンにし、該酸化チタンが LiCoO_2 粒子間に分散された粉末を得た。このようにして得られた粉末をガラスチューブのオープンに仕込み、100℃で 1 時間脱水して、正極用粉末にした。正極用粉末中の酸化チタンの質量は、 LiCoO_2 の質量に対し 2% であった。

上記正極用粉末 100 質量部に対して、アセチレンブラックを 10 質量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 質量部添加し、有機溶媒 (酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒) で混練した後、ロール圧延により厚さ 100 μm 、幅 40mm の薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ 25 μm のアルミニウム箔 (集電体) を

挟み込み、これに厚さ $25\mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン製）を介在させ、厚さ $150\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 260mm であった。

電解液は、ジエチルカーボネート 50 体積%とエチレンカーボネート 50 体積%との混合溶液に、 LiBF_4 （支持塩）を 0.75mol/kg の濃度で溶解させることにより調製した。該電解液を前記円筒型電極に注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

該電池を、 25°C の大気下、上限電圧 4.5V 、下限電圧 3.0V 、放電電流 100mA 、充電電流 50mA の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返した。その結果、初期における充放電容量は 145mAh/g であり、50 サイクル後の充放電容量は 142mAh/g であった。

また、上記電解液の限界酸素指数を J I S K 7 2 0 1 に従って測定したところ、17.1 体積%であった。

（従来例 2）

LiCoO_2 100 質量部に対して、アセチレンブラックを 10 質量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 質量部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅 40mm の薄層状の正極シートを作製する以外は実施例 10 と同様にして単三型リチウム電池を作製し、同様に充放電容量を測定した。その結果、初期における充放電容量は 141mAh/g であり、50 サイクル後の充放電容量は 130mAh/g であった。

（実施例 11～12 及び比較例 5～6）

LiCoO_2 粒子間に分散させる酸化チタンの量を表 3 記載のように変更する以外は実施例 10 と同様にして正極用粉末を調製し、リチウム 2 次電池を作製した。得られた電池に対して、実施例 10 と同様にして充放電容量を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

	単位	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 5	比較例 6
酸化チタンの量	質量%	2	0.5	4	0.3	5
初期の 充放電容量	mAh/g	145	145	145	140	142
50 サイクル後の 充放電容量	mAh/g	142	142	142	129	133

(実施例 13 ~ 14)

酸化チタンの代わりに表 4 に示す金属酸化物を LiCoO_2 の粒子間に分散 (LiCoO_2 の質量に対する各金属酸化物の質量は 2%) させた以外は実施例 10 と同様にして正極用粉末を調製し、リチウム 2 次電池を作製した。得られた電池に対して、実施例 10 と同様にして充放電容量を測定した。結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例 10	実施例 13	実施例 14
金属酸化物の種類	TiO_2	ZnO	Al_2O_3
初期の 充放電容量 (mAh/g)	145	145	144
50 サイクル後の 充放電容量 (mAh/g)	142	141	140

(実施例 15)

ホスファゼン誘導体 A (前記式 (IV) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 2 つがエトキシ基、4 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C

における粘度： $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ (1.2cP) 10 体積%と、ジエチルカーボネート 45 体積%とエチレンカーボネート 45 体積%との混合溶液に、 LiBF_4 (リチウム塩) を 0.75mol/kg の濃度で溶解させることにより電解液を調製する以外は実施例 10 と同様にして単三型リチウム電池を作製し、同様に充放電容量を測定した。その結果、初期における充放電容量は 145mAh/g であり、50 サイクル後の充放電容量は 144mAh/g であった。また、実施例 10 と同様に電解液の限界酸素指数を測定したところ、限界酸素指数は 22.7 体積%であった。

(実施例 16)

ホスファゼン誘導体 A の代わりにホスファゼン誘導体 D (前記式 (IV) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 1 つがエトキシ基、5 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度： $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ (1.2cP)) を用いた以外は、実施例 15 と同様に電解液を調製して非水電解液 2 次電池を作製し、同様に充放電容量及び限界酸素指数を測定した。結果を表 5 に示す。

(実施例 17)

ホスファゼン誘導体 A の代わりにホスファゼン誘導体 C (前記式 (IV) において、 n が 4 であり、8 つの R^5 のうち 1 つがエトキシ基、7 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度： $1.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ (1.3cP)) を用いた以外は、実施例 15 と同様に電解液を調製して非水電解液 2 次電池を作製し、同様に充放電容量及び限界酸素指数を測定した。結果を表 5 に示す。

(実施例 18)

ホスファゼン誘導体 A の代わりにホスファゼン誘導体 E (前記式 (IV) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 1 つが OCH_2CF_3 、5 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度： $1.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ (1.8cP)) を用いた以外は、実施例 15 と同様に電解液を調製して非水電解液 2 次電池を作製し、同様に充放電容量及び限界酸素指数を測定した。結果を表 5 に示す。

表 5

	実施例 10	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
ホスファゼンの種類	—	ホスファゼン A	ホスファゼン D	ホスファゼン C	ホスファゼン E
初期の 充放電容量 (mAh/g)	145	145	146	146	145
50 サイクル後の 充放電容量 (mAh/g)	142	144	145	145	144
限界酸素指数 (体積%)	17.1	22.7	23.5	24.1	23.9

これらの結果から、金属酸化物をリチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させることにより充放電容量及びサイクル特性が向上することがわかる。また、リチウム含有複合酸化物の粒子間に金属酸化物を分散させることに加え、ホスファゼン誘導体を添加して電解液を調製することにより、充放電容量及びサイクル特性が更に向上し、かつ、電解液の限界酸素指数が上昇し電池の安全性が向上することが分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、二酸化マンガンの粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末を用いて、非水電解液 1 次電池に好適な正極を提供でき、この正極を用いて、放電容量及びエネルギー密度の高い、高出力で長寿命な非水電解液 1 次電池を提供することができる。また、二酸化マンガンの粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末からなる正極と、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加した電解液とを用いて非水電解液 1 次電池を構成することにより、放電容量及びエネルギー密度が高いため高出力で長寿命であり、かつ安全性が高い非水電解液 1 次電池を提供することができる。

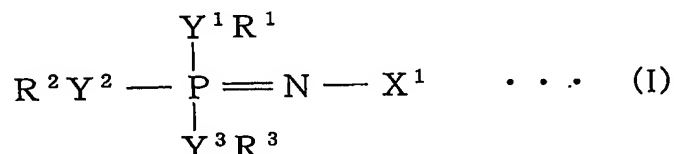
また、本発明によれば、リチウム含有複合酸化物の粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末からなる正極を用いて非水電解液２次電池を構成することにより、充放電容量が高い非水電解液２次電池を提供することができる。また、リチウム含有複合酸化物の粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末からなる正極と、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加した電解液とを用いて非水電解液２次電池を構成することにより、充放電容量が著しく高く、かつ安全性が高い非水電解液２次電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 二酸化マンガンの粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液1次電池用の正極。
2. 前記金属酸化物が、二酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液1次電池用の正極。
3. 前記金属酸化物の質量が、前記二酸化マンガンの質量に対し、0.5%から4%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解液1次電池用の正極。
4. (I) 有機溶媒中に、二酸化マンガンと、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を製造する工程と、
(II) 該混合液に、水を加えて金属水酸化物を生成する工程と、
(III) 生成した金属水酸化物を含有する液を加熱乾燥することにより、金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を二酸化マンガンの粒子間に分散させた正極用粉末を製造する工程と、
(IV) 該正極用粉末を成形して正極を製造する工程と
からなることを特徴とする非水電解液1次電池用の正極の製造方法。
5. 前記金属がチタンであることを特徴とする請求項4に記載の非水電解液1次電池用の正極の製造方法。
6. 前記金属のアルコキシドが、チタンイソプロポキシド($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)であることを特徴とする請求項4に記載の非水電解液1次電池用の正極の製造方法。
7. 請求項1から3の何れかに記載の正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒

と支持塩とからなる電解液とを備えた非水電解液 1 次電池。

8. 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解液 1 次電池。
9. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において 300mPa・s (300cP) 以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液 1 次電池。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、夫々独立して 2 価の連結基、2 価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は 3 ～ 15 を表す。)

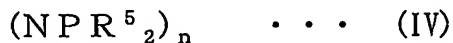
10. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液 1 次電池。



(式中、 n は 3 ～ 13 を表す。)

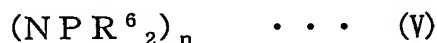
11. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表される

ことを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液 1 次電池。



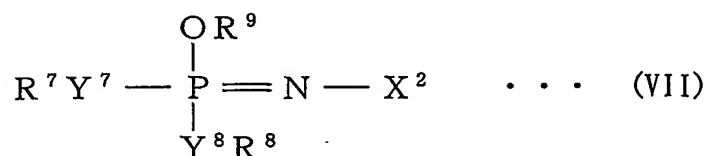
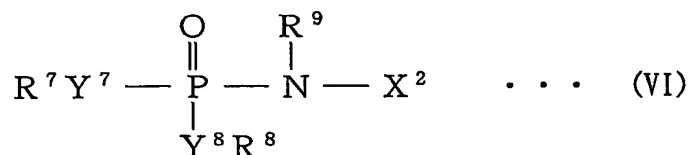
(式中、 R^5 は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも 1 つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は 3～8 を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

- 1 2. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式 (V) で表されることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液 1 次電池。



(式中、 R^6 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は 3～6 を表す。)

- 1 3. 前記異性体が、下記式 (VI) で表され、且つ下記式 (VII) で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液 1 次電池。



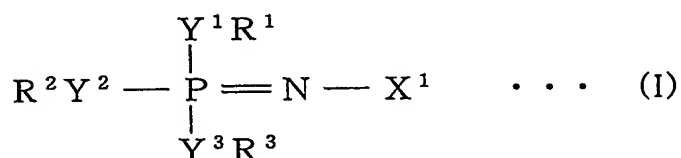
(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む置換基

を表し； Y^7 及び Y^8 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。）

14. $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 及び $LiMn_2O_4$ からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物の粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液2次電池用の正極。
15. 前記金属酸化物が、酸化チタンであることを特徴とする請求項14に記載の非水電解液2次電池用の正極。
16. 前記金属酸化物の質量が、前記リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5%から4%であることを特徴とする請求項14又は15に記載の非水電解液2次電池用の正極。
17. (I) 有機溶媒中に、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 及び $LiMn_2O_4$ からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物と、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を製造する工程と、
(II) 該混合液に、水を加えて金属水酸化物を生成する工程と、
(III) 生成した金属水酸化物を含有する液を加熱乾燥することにより、金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を前記リチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させた正極用粉末を製造する工程と、
(IV) 該正極用粉末を成形して正極を製造する工程と
からなることを特徴とする非水電解液2次電池用の正極の製造方法。
18. 前記金属がチタンであることを特徴とする請求項17に記載の非水電解液2次電池用の正極の製造方法。
19. 前記金属のアルコキシドが、チタンイソプロポキシド ($Ti[OCH(C$

$\text{H}_3)_2]_4)$ であることを特徴とする請求項 17 に記載の非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法。

20. 請求項 14 から 16 の何れかに記載の正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えた非水電解液 2 次電池。
21. 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする請求項 20 に記載の非水電解液 2 次電池。
22. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において 300mPa・s (300cP) 以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする請求項 21 に記載の非水電解液 2 次電池。

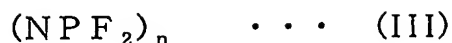


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、夫々独立して 2 価の連結基、2 価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は 3 ～ 15 を表す。)

23. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されることを特徴とする請求項 22 に記載の非水電解液 2 次電池。



(式中、 n は3～13を表す。)

24. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする請求項22に記載の非水電解液2次電池。



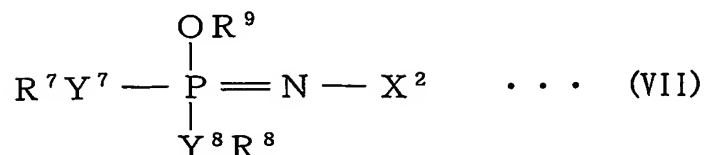
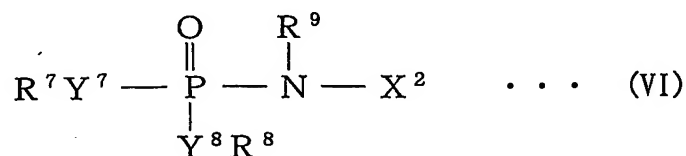
(式中、 R^5 は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～8を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

25. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする請求項21に記載の非水電解液2次電池。



(式中、 R^6 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～6を表す。)

26. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(VI)で表され、かつ下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項21に記載の非水電解液2次電池。



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)

FIG. 1

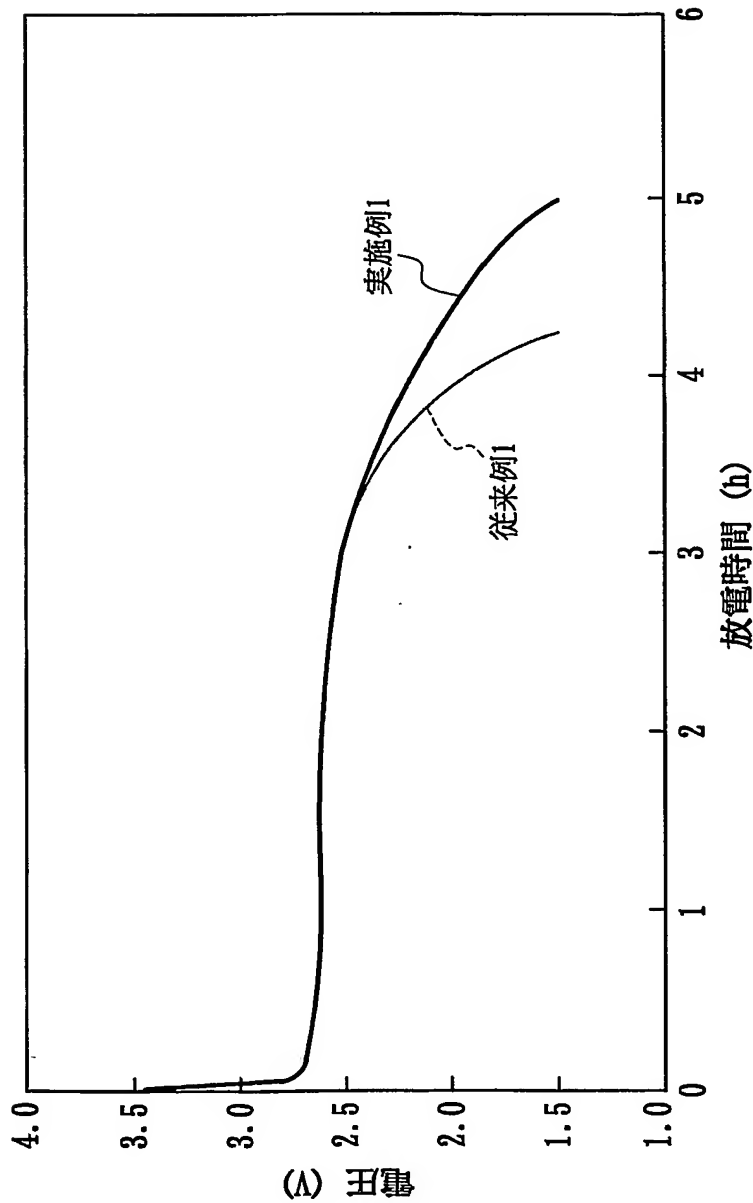
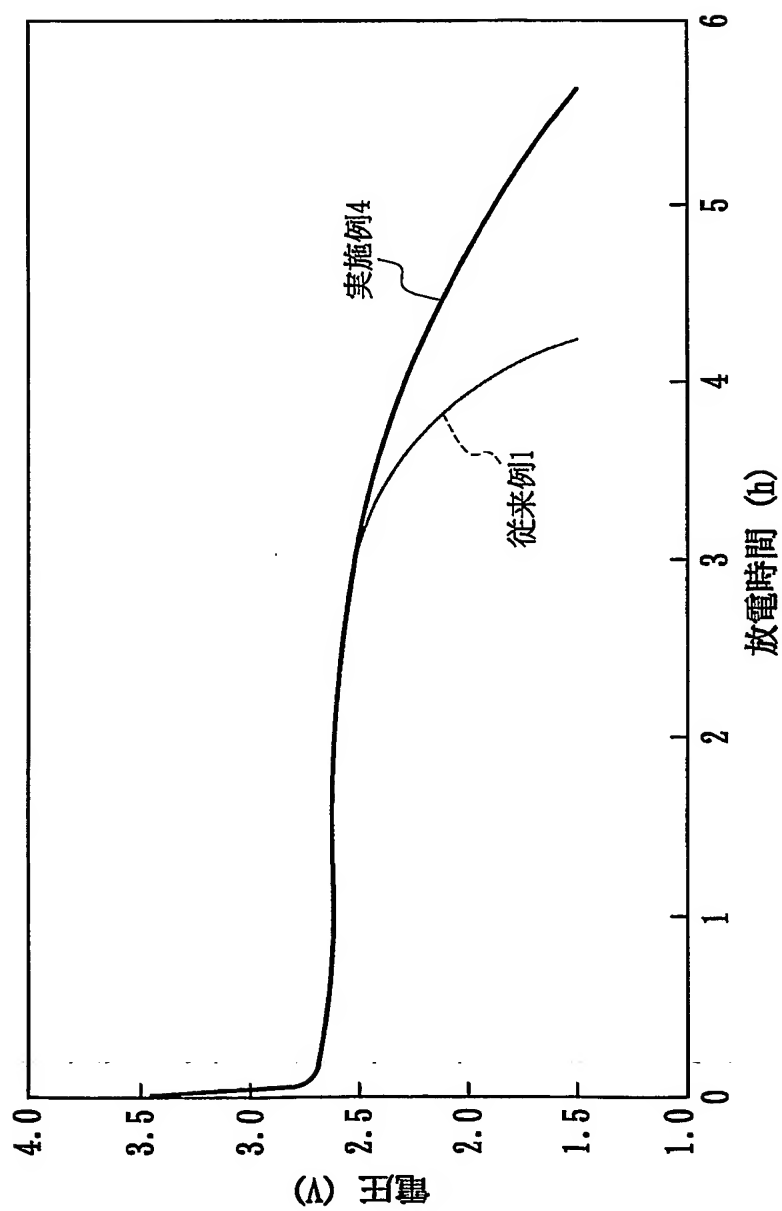


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/01737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/62, 4/06, 6/16, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/62, 4/06, 6/16, 4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-121250 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 May, 1988 (25.05.88), Page 1, lower left column, lines 5 to 18 (Family: none)	1
X	JP 54-103515 A (Hitachi, Ltd.), 15 August, 1979 (15.08.79), Page 1, lower left column, lines 4 to 14; page 2, upper left column, 2nd line from the bottom to lower right column, 4th line from the bottom (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2003 (14.07.03)Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/01737

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims No.: 1

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

In order for the group of inventions claimed in the claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" that link the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

The technical features recited in claims 1-3 and 7 cannot be "special technical features" since, for example, prior art reference JP 63-121250 A (Sanyo Electric Co., Ltd.) 1988. 05. 25 at claims teaches a nonaqueous electrolyte battery comprising a positive electrode containing manganese dioxide as an active substance to which titanium dioxide has been added in an amount of 3 to 10 mol% based on manganese dioxide.

The technical features recited in claims 14-15 and 20 cannot be "special technical features" since, for example, prior art reference JP 2001-283861A (Sony Corp.) 2001. 10. 12 at [Claims], [0026], [0055]-[0057], [0062] and [0074] teaches a nonaqueous electrolyte secondary battery including a positive electrode comprising lithium cobaltate and, added thereto, titanium dioxide or alumina.

Therefore, "special technical features" do not exist in the claims 1 to 26, and hence it appears that the claims of this application comprehend 12 inventions to be divided into claims 1, 2, 3, 4-6, 7, 8-13, 14, 15, 16, 17-19, 20 and 21-26.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/62 4/06 6/16 4/02 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/62 4/06 6/16 4/02 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 63-121250 A (三洋電機株式会社) 1988.05.25, 第1頁, 左下欄, 第5行~第18行 (ファミリーなし)	1
X	J P 54-103515 A (株式会社日立製作所) 1979.08.15, 第1頁, 左下欄, 第4行~第14行, 及び, 第2頁, 左上欄, 下から2行目~右下欄下から4行目 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ参照)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そして、請求の範囲1-3、及び7に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 63-121250 A (三洋電機株式会社) 1988.05.25の特許請求の範囲に、二酸化マンガンを活物質とする正極に二酸化チタンを二酸化マンガンに対して3~10モル%添加した非水電解液電池が教示されているから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

また、請求の範囲14-15、及び20に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 2001-283861 A (ソニー株式会社) 2001.10.12の【特許請求の範囲】、【0026】、【0055】~【0057】、【0062】及び【0074】にコバルト酸リチウムに二酸化チタンまたはアルミナを添加した正極を備えた非水電解質二次電池が教示されているから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1乃至26に「特別な技術的特徴」は存在せず、この出願の請求の範囲には、請求の範囲1, 2, 3, 4-6, 7, 8-13, 14, 15, 16, 17-19, 20, 21-26に区分される12個の発明が記載されていると認める。